

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08259382 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 10 . 96**

(51) Int. Cl

**C30B 15/26**  
**C30B 15/04**  
**C30B 29/06**  
**C30B 30/02**  
**H01L 21/208**

(21) Application number: **07091429**

(22) Date of filing: **24 . 03 . 95**

(71) Applicant:

**RES DEV CORP OF  
JAPAN SENSAI  
KOUJI KAWANISHI  
SHOROKU SOGO  
SHINJI SASAKI HITOSHI IKARI  
ATSUSHI**

(72) Inventor:

**SENSAI KOUJI  
KAWANISHI SHOROKU  
SOGO SHINJI  
SASAKI HITOSHI  
KIMURA SHIGEYUKI  
IKARI ATSUSHI**

(54) **GROWING METHOD FOR SI SINGLE CRYSTAL  
BY CONTROLLING MELT CONVECTION  
CURRENT**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To keep the shape of growing interface constant and pull up a single crystal under a stable condition by applying an electric field corresponding to the growing interface.

**CONSTITUTION:** In pulling up Si single crystal from Si melt added with impurities having  $\leq 1$  segregation

coefficient and a larger covalent radius than Si such as Sb and Ga, the shape of a growing interface is monitored and a reverse electric field of the charged melt is applied to the Si single crystal in pulling up to control the shape of the growing interface. Owing to this process, impurity concentration and oxygen concentration distribution in the growing direction are respectively uniformized and the Si single crystal having excellent quality stability is obtained.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259382

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 15/26			C 3 0 B 15/26	
15/04			15/04	
29/06	5 0 2	7202-4G	29/06	5 0 2 Z
30/02		7202-4G	30/02	
H 0 1 L 21/208			H 0 1 L 21/208	P
審査請求 有 請求項の数3 F D (全 4 頁)				

(21)出願番号 特願平7-91429

(22)出願日 平成7年(1995)3月24日

(71)出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71)出願人 594002093

泉妻 宏治

茨城県稲敷郡阿見町荒川沖1770-1-502

(71)出願人 594077552

川西 莊六

茨城県つくば市東光台1-16-2

(71)出願人 594077541

十河 慎二

茨城県つくば市今鹿島4182-3

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 融液対流を制御したS i 単結晶育成方法

(57)【要約】

【目的】 成長界面に応じた電界を印加することにより、成長界面の形状を一定に維持し、安定した条件下で単結晶を引き上げる。

【構成】 偏析係数が1より小さく、S iより共有結合半径が大きなS b, G a等の不純物を添加したS i融液からS i単結晶を引き上げる際、成長界面の形状をモニタリングし、成長界面の形状に応じて帯電した融液の逆電界を引上げ中のS i単結晶に印加し、成長界面の形状を制御する。

【効果】 成長方向に関する不純物濃度や酸素濃度分布が均一化され、品質安定性に優れたS i単結晶が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏析係数が1より小さく、Siより共有結合半径が大きな不純物を添加したSi融液からSi単結晶を引き上げる際、成長界面の形状をモニタリングし、成長界面の形状に応じて帯電した融液の逆電界を引上げ中のSi単結晶に印加し、成長界面の形状を制御することを特徴とする融液対流を制御したSi単結晶育成方法。

【請求項2】 請求項1記載の不純物がSb, Ga, As, Al, Inから選ばれた1種又は2種以上であるSi単結晶育成方法。

【請求項3】 成長界面の下降を抑制する逆電界を引上げ中のSi単結晶に印加するSi単結晶育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、融液の熱対流を適正に制御し、一定した品質の単結晶を得るのに適したルツボ及び単結晶育成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 融液からSi単結晶を育成する代表的な方法として、チョクラスキー法がある。チョクラスキー方法では、図1に示すように密閉容器1の内部に配置したルツボ2を、回転及び昇降可能にサポート3で支持する。ルツボ2の外周には、ヒータ4及び保温材5が同心円状に設けられ、ルツボ2に収容した原料をヒータ4で集中的に加熱し、融液6を調製する。融液6は、Si単結晶成長に好適な温度に維持される。融液6に種結晶7を接触させ、種結晶7の結晶方位を倣ったSi単結晶8を成長させる。種結晶7は、ワイヤ9を介して回転巻取り機構10又は剛性のある引き上げ棒から吊り下げられ、Si単結晶8の成長に応じて回転しながら引き上げられる。また、ルツボ2も、サポート3を介して適宜回転しながら下降する。サポート3の降下速度、回転速度及び種結晶7の回転速度、上昇速度等は、融液6から引上げられるSi単結晶8の成長速度に応じて制御される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 Sb, Ga等をドーブしたSi単結晶を育成する場合、所定量のSb, Ga等が添加されたSi融液6が使用される。しかし、多量のSb, Ga等を添加したSi融液では、融液表面から酸素の蒸発が促進され、引上げ中にSi単結晶の酸素濃度が著しく減少する。たとえば、 $1 \times 10^{18}$ 原子/cm<sup>3</sup>以上のSbや $3 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>以上のGaを添加したSi融液からの酸素蒸発量は、Sb又はGaが添加されていないSi融液から蒸発する酸素量の2倍以上になる。Si融液の酸素濃度が減少するに応じて、引き上げられたSi単結晶の酸素濃度も引上げ方向、すなわち成長方向に関して減少傾向を示す。その結果、得られたSi単結晶の特性が成長方向に関して特性が異なり、S

i単結晶8から切り出されたウェハの特性が不安定になる。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、融液内部に生じた上昇流又は下降流を制御するルツボ構造を採用することにより、融液の酸素濃度に応じて融液内部に生じる対流を制御し、或いは融液の残量に伴って不安定になる熱対流をルツボの回転で回復させ、安定化した品質を持つ単結晶を育成することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、その目的を達成するため、偏析係数が1より小さく、Siより共有結合半径が大きな不純物を添加したSi融液からSi単結晶を引き上げる際、成長界面の形状をモニタリングし、成長界面の形状に応じて帯電した融液の逆電界を引上げ中のSi単結晶に印加し、成長界面の形状を制御することを特徴とする。Si融液に添加される不純物としては、Sb, Ga, As, Al, In等がある。本発明は、特に $1 \times 10^{18}$ 原子/cm<sup>3</sup>以上のSb又は $3 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>3</sup>以上のGaが添加されたSi融液に対して有効である。具体的には、成長界面の下降傾向がモニタリングで観察されたとき、成長界面の下降を抑制する逆電界を引上げ中のSi単結晶に印加する。

【0005】 IV族の液体金属であるSi融液にIII族不純物を添加すると負に帯電し、V族不純物を添加すると正に帯電する。この帯電は、不純物濃度が高くなるにつれて大きくなる。そのため、Si融液中に濃度偏析があると、電界強度に乱れが生じる。また、チョクラスキー法による結晶成長では、融液中の不純物が結晶に取り込まれるとき、偏析現象によって融液側と結晶側の不純物濃度が異なる。融液側の不純物濃度に対する結晶側の不純物濃度の比、すなわち偏析係数が1より小さい不純物は、成長界面の融液側に濃縮して境界拡散層を形成し、融液に向かって拡散する。このとき、成長界面近傍にX線を照射すると、結晶と不純物が濃縮した融液との間でX線吸収量の差に起因したコントラストの違いが生じる。その結果、X線照射により成長界面の形状が明確に観察される。

## 【0006】

【作用】 偏析係数が1より小さく、Siより共有結合半径が大きなSb, Ga等の不純物をドーパントとするSi融液からSi単結晶を引き上げるとき、偏析現象により成長界面の不純物濃度がバルクの融液より高くなる。他方、Si融液の密度は、本発明者等の実験によると、図2に示すようにSb又はGaの濃度が高くなるに従って増加する。そのため、成長界面近傍にある融液の密度がバルクの融液より大きくなり、成長界面からルツボ底に向かう下降流が生じる。この下降流によって、ルツボ底から成長界面に向かった高酸素濃度の流れが抑制され、逆に自由表面から低酸素濃度の融液が成長界面に流れ込む。その結果、引上げ中の単結晶の酸素濃度が低

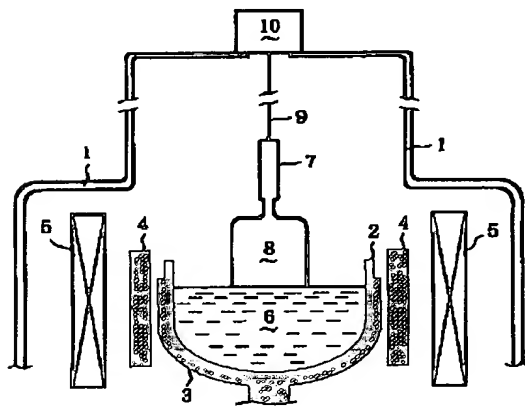


下する。融液内の対流は、成長界面の形状をモニタリングすることにより判定される。成長界面の形状が融液に対して凸状になっているとき、下降流が生じている。逆に成長界面の形状が凹状になっているとき、上昇流が生じている。そして、成長界面の形状が下降流の発生を示しているとき、帯電した融液の逆電界を引上げ中の単結晶に印加する。印加された電界により、成長界面にある不純物の拡散境界層の下降が抑制される。その結果、下降流が発生しにくくなる。このようにして、本発明によると、成長界面が一定の形状に維持され、安定した条件下でSi単結晶が育成される。

#### 【0007】

【実施例】SbドーパSi<100>単結晶（抵抗率 $\leq 0.018 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を育成する際、育成中の単結晶と融液との成長界面をX線透視法でモニタリングした。そして、モニタリングされた成長界面の形状に応じ、育成中の単結晶に正電界を印加した。このようにして得られたSi単結晶の成長方向に関する酸素濃度分布と固化率との関係を図3に示す。なお、図3には、正電界を印加することなく従来法で育成したSi単結晶の固化率と酸素濃度分布との関係も併せ示している。図3から明らかなように、固化率0.5からの酸素濃度の急激な低下が正電界の印加によって抑制されていることが判る。すな\*

【図1】



\* わち、本発明に従って正電界を単結晶に印加しながら引き上げを行うことにより、結晶特性が安定した半導体材料が得られることが確認された。

#### 【0008】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、成長界面の形状に応じて融液に上昇力又は下降力を付与する電界を印加することにより、成長界面が一定に維持された条件下で単結晶が育成される。そのため、得られたSi単結晶は、成長方向に関して不純物濃度や酸素濃度が一定化され、特性が安定した半導体材料等として使用される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 融液からSi単結晶を引き上げるチョクラルスキー法

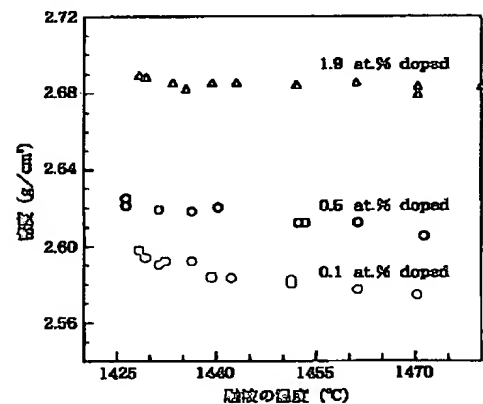
【図2】 Sb添加量によって異なるSi融液の密度

【図3】 SbドーパSi単結晶中の成長方向に関する酸素濃度分布

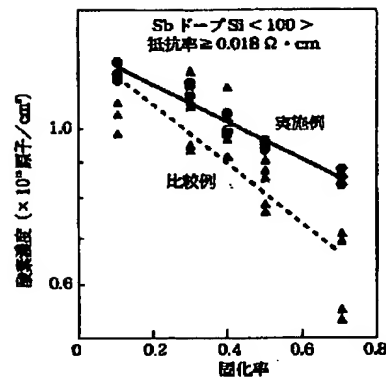
#### 【符号の説明】

1：密閉容器 2：ルツボ 3：サポート 4：ヒータ 5：保温材  
6：融液 7：種結晶 8：Si単結晶 9：ワイヤ又は引き上げ棒  
10：回転巻取り機構

【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年1月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0005】Ⅳ族の液体金属であるSi融液にⅢⅠ族不純物を添加すると負に帯電し、Ⅴ族不純物を添加すると正に帯電する。この帯電は、不純物濃度が高くなるにつれて大きくなる。そのため、Si融液中に濃度偏析があると、電界強度に乱れが生じる。また、チョクラル

スキー法による結晶成長では、融液中の不純物が結晶に取り込まれるとき、偏析現象によって融液側と結晶側の不純物濃度が異なる。融液側の不純物濃度に対する結晶側の不純物濃度の比、すなわち偏析係数が1より小さい不純物は、成長界面の融液側に濃縮して境界拡散層を形成し、結晶に向かって拡散する。このとき、成長界面近傍にX線を照射すると、結晶と不純物が濃縮した融液との間でX線吸収量の差に起因したコントラストの違いが生じる。その結果、X線照射により成長界面の形状が明確に観察される。

フロントページの続き

(71)出願人 595056491

佐々木 斉

埼玉県大宮市大成町1-545

(71)出願人 595056505

碓 敦

茨城県つくば市東光台2-12-15

(72)発明者 泉妻 宏治

茨城県稲敷郡阿見町荒川沖1770-1-502

(72)発明者 川西 莊六

茨城県つくば市東光台1-16-2

(72)発明者 十河 慎二

茨城県つくば市今鹿島4182-3

(72)発明者 佐々木 斉

埼玉県大宮市大成町1-545

(72)発明者 木村 茂行

茨城県つくば市竹園3-712

(72)発明者 碓 敦

茨城県つくば市東光台2-12-15